

文章编号: 1000-5862(2019)03-0237-06

超长 ZnSe 纳米线的制备及其光学性能研究

吴丽芬, 姚卫棠*

(西南科技大学国防科技学院 四川 绵阳 621010)

摘要: 利用 2 元混合溶剂(CHA/DIW) 合成体系, 制备了立方相具有周期性结构的孪晶 ZnSe 纳米线。所有纳米线都向一个方向生长, 即垂直于立方相 ZnSe 的(111)。结果表明: 利用水/胺 2 元混合溶液可制得各种复杂形貌的半导体材料。这种 2 元体系可控制合成不同的硫属半导体纳米材料, 也为制备其它具有光学性能可调的半导体纳米晶提供了一条普适的合成路线。

关键词: ZnSe 纳米线; 混合溶剂; 光学性质

中图分类号: O 611.4 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2019.03.04

0 引言

基于硒化锌(ZnSe) 材料的蓝光发射的激光二极管的发现, 推动了硒化锌在光电材料领域的进一步发展^[1]。作为以锌为基础的 II ~ VI 族化合物之一, ZnSe 是一个直接带隙半导体材料, 常温下其带隙发射在 2.7 eV, 这表明 ZnSe 在蓝光激光二极管和其它光电设备方面具有广阔的应用前景^[2-5]。因此, ZnSe 作为一种典型材料引起了科研工作者的广泛关注。在薄片、量子阱和量子点、块状晶体以及基于 ZnSe 的光电器件等方面有着不同的应用。

由于 ZnSe 独特的性质, 利用不同方法及合成体系已经合成出具有不同形貌的 ZnSe 纳米结构。这些材料在纳米科学和技术领域具有潜在的应用前景。已见报道的 ZnSe 低维纳米结构非常多, 如纳米晶、纳米棒^[6-7]、纳米线^[8-12] 和纳米带及单分散的 ZnSe 微球^[13] 等。

最近, 孪晶结构的半导体纳米线有了新的进展, Huang Zhipeng 等^[14] 曾报道以 Ag₂S 纳米粒子为催化剂, 采用催化剂辅助生长的方法, 可以制备出晶体结构和直径均匀性高的 ZnSe 量子线(直径约 4 nm); Xue Songlin 等^[15] 利用硒粉与锌基质在低温下反应, 合成了锌硒纳米花; 另外, Yang Congming 等^[16] 采用溶液相催化生长法合成了高长径比的 ZnSe 纳米线, 其中 Ag₂Se 作为催化剂, 油酸胺(OA)

作为表面活性剂。

本文报道了在 2 元混合溶剂体系里, 在没有任何催化剂情况下, 合成出具有准 zig-zag 形状孪晶周期性结构的超长 ZnSe 纳米线, 并详细研究了反应条件对产物的结构及光学性质的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 试剂 ZnSO₄ · 7H₂O, A. R., 广东省汕头市西陇化工厂; Na₂SeO₃, C. P., 上海精化科技研究所; C₆H₁₃N(CHA), C. P., 国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 实验步骤 将 0.432 g ZnSO₄ · 7H₂O (约 1.5 mmol) 和 0.259 g Na₂SeO₃ (约 1.5 mmol) 加入 35 mL 混合溶液体系中搅拌 10 min, 其中环己胺(CHA) 与去离子水体积比为 $v(\text{CHA}) : v(\text{H}_2\text{O}) = 2.5 : 1.0$, 然后加入到带 Teflon 内胆的反应釜中(釜填充率为 75%)。将其放入烘箱中于 180 °C 下恒温 12 h, 然后取出自然冷却至室温。得到的产物经过分离后, 用蒸馏水和无水酒精清洗, 并在 60 °C 下真空干燥 6 h, 备用。

1.2 样品的表征

物相组成的表征是通过 XRD 衍射仪来完成的, 仪器型号为 Philips X'Pert Pro Super XRD 衍射仪($\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$), 扫描速度为 0.05°/s, 2θ 角扫描范围为 3° ~ 70°。样品形貌通过 Libra2000 型超高

收稿日期: 2019-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(21671160) 资助项目。

通信作者: 姚卫棠(1975-) 男, 安徽铜陵人, 教授, 主要从事无机材料合成研究。E-mail: wtyao@ustc.edu.cn

分辨场发射透射电子显微镜(transmission resolution electron microscope, TEM) 及 Ultra55 型高分辨冷场发射扫描电子显微镜(scanning electron microanalyzer, SEM) 观察. 光致发光(PL) 在 Hitach 850 荧光分光光度计上测得.

1.3 实验结果与讨论

1.3.1 结构和形貌 图 1 是在 CHA 和 DIW 的体积比为 2.5:1.0, 180 °C 反应 12 h 后产物的 XRD 衍射花样. 图 1 中所有的衍射峰与纯立方闪锌矿 ZnSe 的衍射峰完全对应, 晶胞参数为 $a = 0.567$ nm, 这与文献[16]报道的数值相对应(JCPDS 卡号 88-2345).

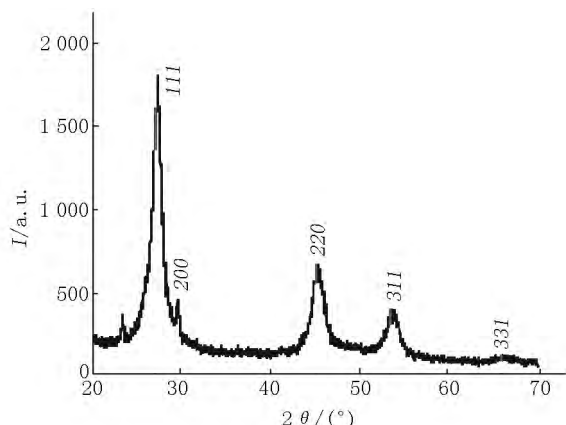
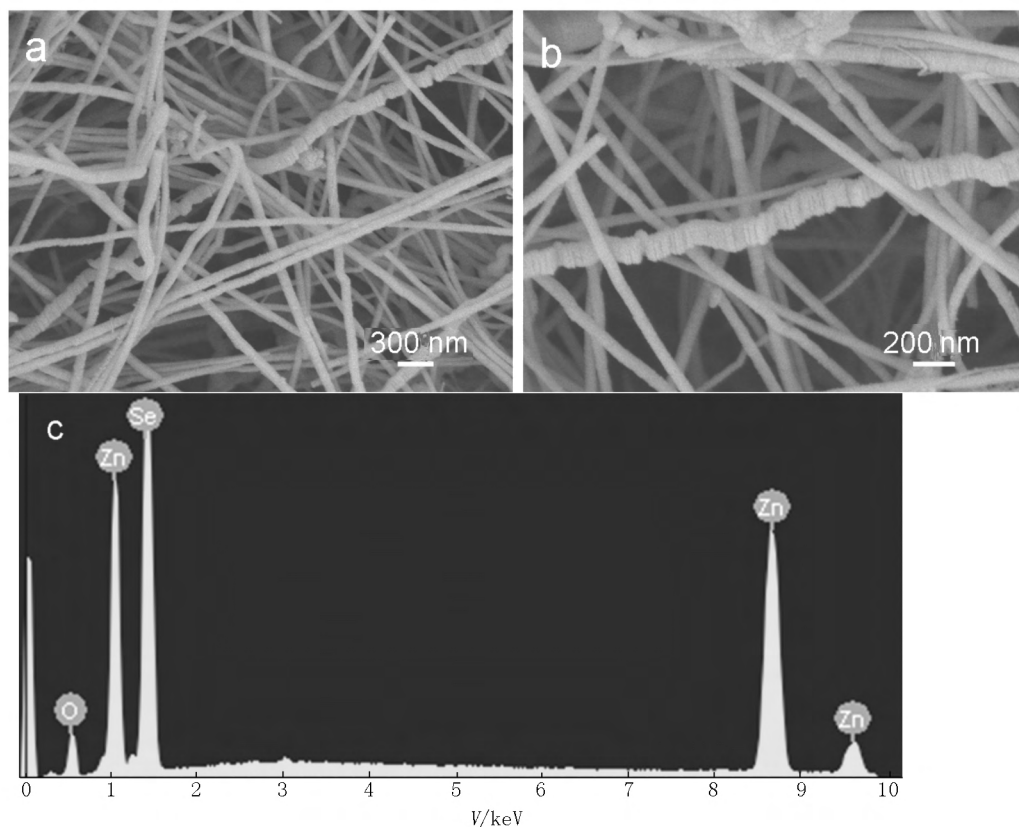


图 1 CHA 和 DIW 体积比 2.5:1.0, 180 °C 反应 12 h 后产物的 XRD 衍射花样

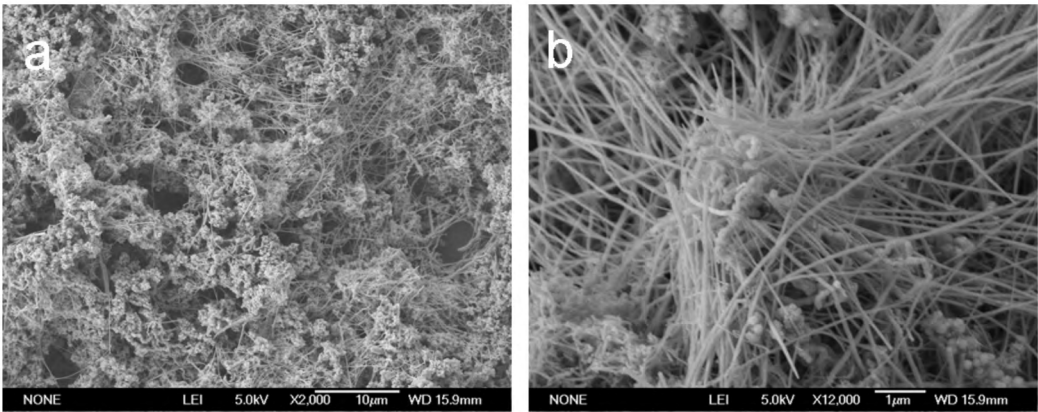
图 2(a) 显示当 CHA 和 DIW 的体积比为 2.5:1.0 时产物为相对均一的、具有 zig-zag 形状的超长 ZnSe 纳米线, 纳米线直径为 150 ~ 250 nm. 图 2(b) 显示一根典型的 zig-zag 形状 ZnSe 纳米线, 纳米花均由相类似 ZnSe 纳米片叠加而成, 像台阶一样. 图 2(c) 是产物 ZnSe 纳米线的 EDS, 结果表明产物组成为 $\text{Zn}_{1.16}\text{Se}$, 这与 ZnSe 的标准计量原子数目比非常接近.

通过 FE-SEM 进一步研究产物的形貌和尺寸, 发现在实验过程中, CHA 和 DIW 体积比无论是高于或低于 2.5:1.0, 都不能得到这样的纳米线. 图 3 显示当 CHA 和 DIW 的体积比为 2:1 时产物为非常多的超长 ZnSe 纳米线, 当然其中也夹杂着不少 ZnSe 纳米颗粒(见图 3(a)). 当 CHA 和 DIW 体积比为 1:2 时, 发现大量的纳米线夹杂在大量的纳米颗粒中(见图 4), 放大视场能清晰地看到纳米线被深深地埋到纳米颗粒中(见图 4(b)). 当 CHA 和 DIW 体积比为 3:1 时, 发现大量的纳米线变得非常细, 而且容易相互缠绕, 形成网络结构, 生成纳米线束, 而且纳米线束周围还有少量的颗粒(见图 5).

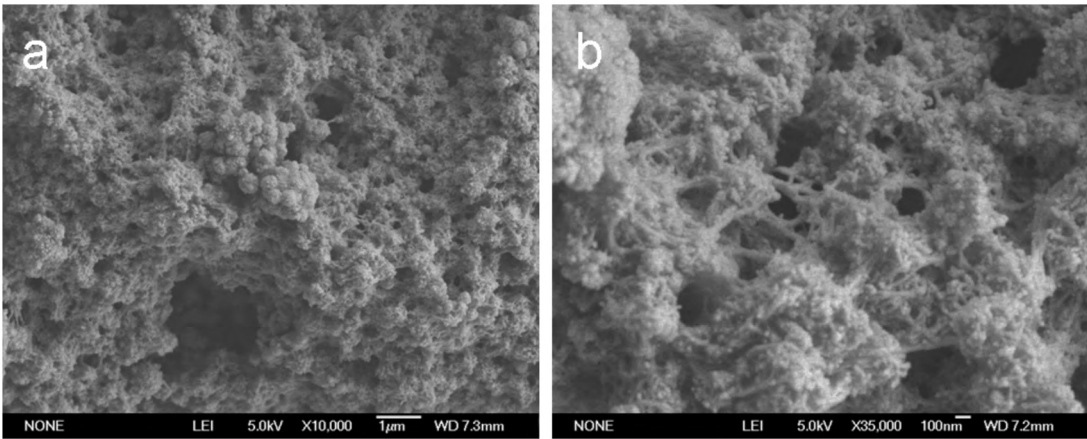


(a) 低视场照片 (b) 典型的 ZnSe 纳米线 (c) EDS 谱图.

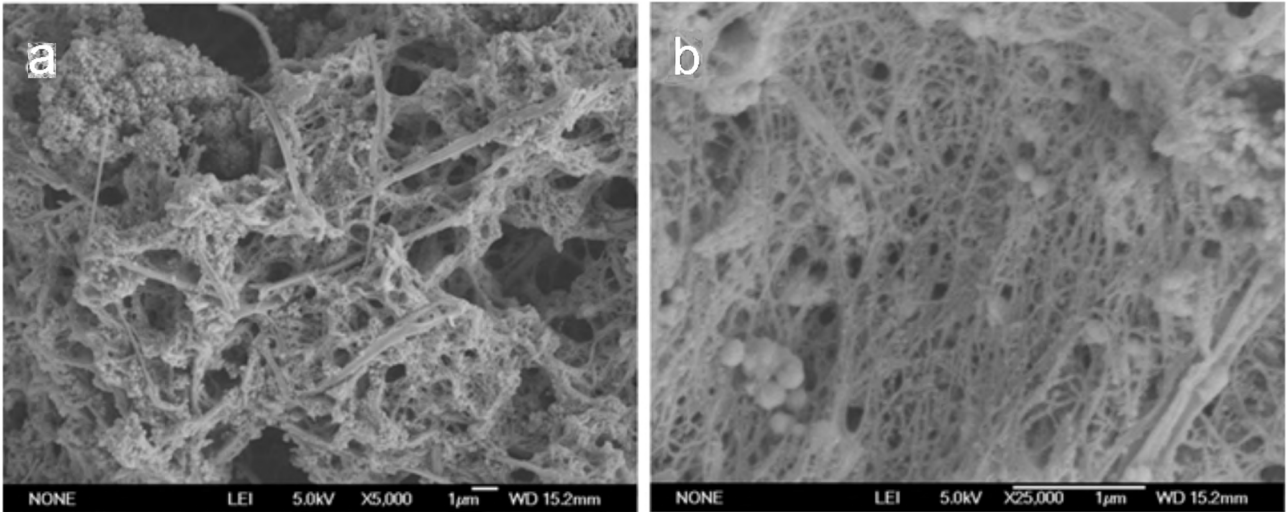
图 2 在 180 °C, 12 h; $v(\text{CHA}):v(\text{DIW}) = 2.5:1.0$ 下产物的 FE-SEM 照片



(a) 低视场照片 , 显示 ZnSe 纳米颗粒和纳米纤维; (b) 高视场照片 , 大量 ZnSe 纳米线和少量颗粒.
图 3 在 180 °C 12 h; $v(\text{CHA}) : (\text{DIW}) = 2:1$ 下产物的 FE-SEM 照片



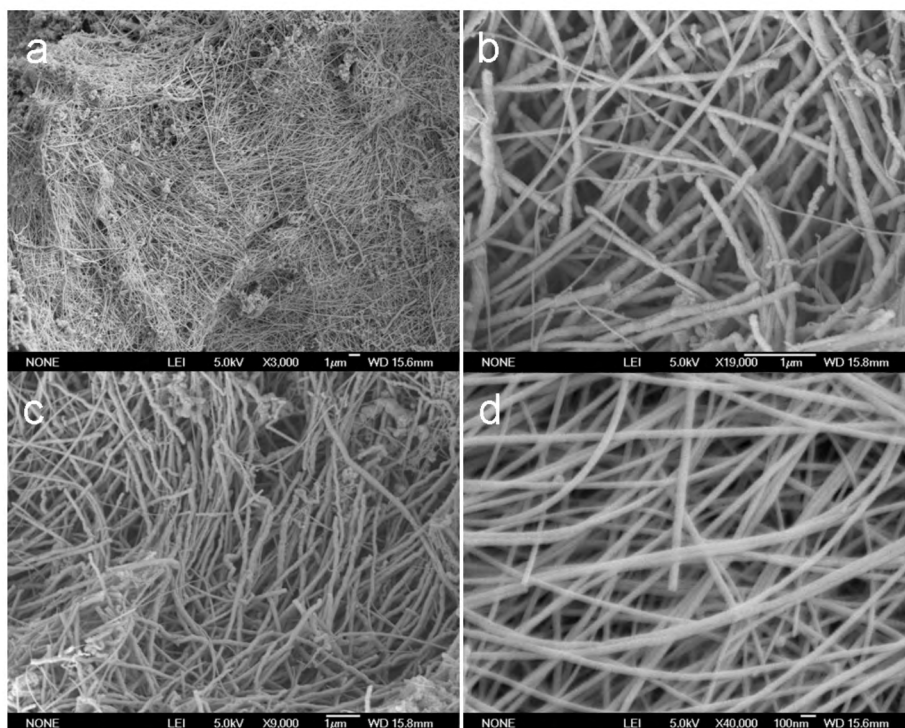
(a) 低视场照片 , 显示 ZnSe 纳米颗粒和纳米纤维; (b) 高视场照片 ZnSe 纳米线和大量颗粒.
图 4 在 180 °C 12 h; $v(\text{CHA}) : (\text{DIW}) = 1:2$ 下产物的 FE-SEM 照片



(a) 低视场照片 , 显示 ZnSe 纳米线束; (b) 高视场照片 ZnSe 纳米线和少量颗粒.
图 5 在 180 °C 12 h; $v(\text{CHA}) : (\text{DIW}) = 3:1$ 下产物的 FE-SEM 照片

时间对纳米线的影响也非常大 , 以图 2 为例 , 保持其它条件不变 , 改变反应时间为 20 h , 可得到大量超长的 ZnSe 纳米线 , 大部分长约 30 ~ 40 μm (见图 6) . 图 6 (a) 显示大量的相对均匀超长纳米线 , 其中可看到不少卷曲的纳米线 , 像扯断的毛线绳子一样 .

放大视场可看到卷曲的纳米线 (见图 6 (b) 、图 6 (c)) . 不少视场还能观察到结晶非常干净的纳米线 (如图 6 (d)) . 从图 7 可见 , 纳米线是由纳米片上下搭接台阶式生长 , 最终形成近似 zig-zag 结构的超长纳米线 .



(a) 低视场照片 ZnSe 纳米线; (b, c) 卷曲的 ZnSe 纳米线; (d) 均匀的 ZnSe 纳米线.

图 6 在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 h ; $v(\text{CHA}) : v(\text{DIW}) = 2.5 : 1.0$ 下产物的 FE-SEM 照片

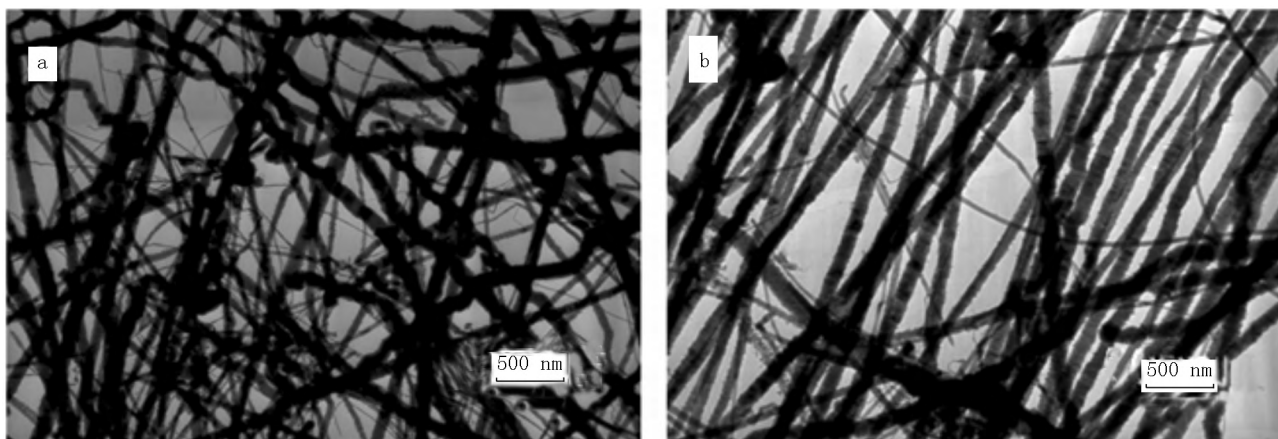
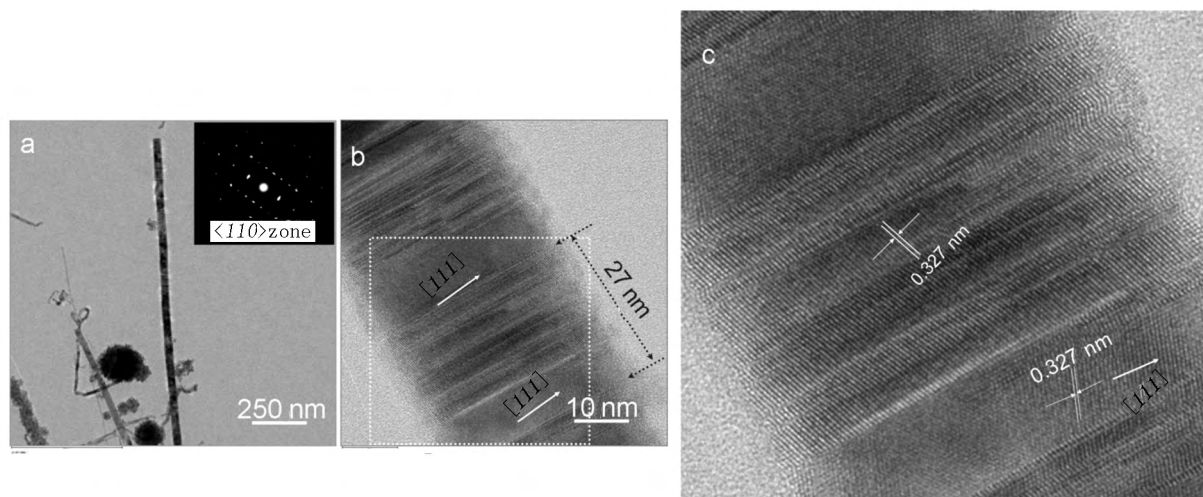


图 7 在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 h ; $v(\text{CHA}) : v(\text{DIW}) = 2.5 : 1.0$ 下产物的 TEM 照片

为了进一步得到证实,对在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 12 h 、 $v(\text{CHA}) : v(\text{DIW}) = 2.5 : 1.0$ 条件下的产物进行了高分辨分析. 图 8(a) 为普通 TEM 照片,从图 8 中隐约可看到明暗相间,插图中选区电子衍射显示纳米线存在明显的孪晶. HRTEM 图观察的平行于纳米线的晶面间距大约为 0.327 nm ,这与闪锌矿 ZnSe 的(111)晶面间距相一致(见图 8(c)),而且纳米线晶格存在明显的周期(见图 8(b)),周期大约为 27 nm . 另外,纳米线的晶格都是与纳米线平行. 可明显观察到 zig-zag 结构的晶格条纹,纳米线是由 ZnSe 小片搭接而成,都是(111)面搭接而成,尽管晶格条纹存在一定的角度,实际上是视角的不同造成,实际上这些晶格条纹均是平行的,这与 Huang

Zhipeng 等^[14]以 Ag_2S 纳米粒子为催化剂,采用催化剂辅助生长的方法,制备出晶体结构和直径均匀性高的 ZnSe 量子线(直径约 4 nm)、Xue Songlin 等^[15]利用硒粉与锌基质在低温下反应合成的硒纳米花,以及 Yang Congming 等^[16]采用溶液相催化生长法合成了高长径比的 ZnSe 纳米线相似. 从选区电子衍射看,应该是从(110)面的方向看才能观察到(111)孪晶搭接结构,如图 9 所示. 尽管造成这样 zig-zag 结构的 ZnSe 纳米线机理还不清楚,但有一点是肯定,就是表明在纳米线搭接之间的结点处存在着明确的层错缺陷现象,这可能原因是 ZnSe 纳米线中 Zn 与 Se 摩尔比不一样,容易造成层错现象.



(a) TEM 照片,在(a)纳米线上的选取电子衍射(a插图)显示存在孪晶;(b)和(c) HRTEM 照片.

图8 180 °C 12 h $\nu(\text{CHA}) : (\text{DIW}) = 2.5:1.0$ ZnSe 纳米线的 TEM 和 HRTEM 照片

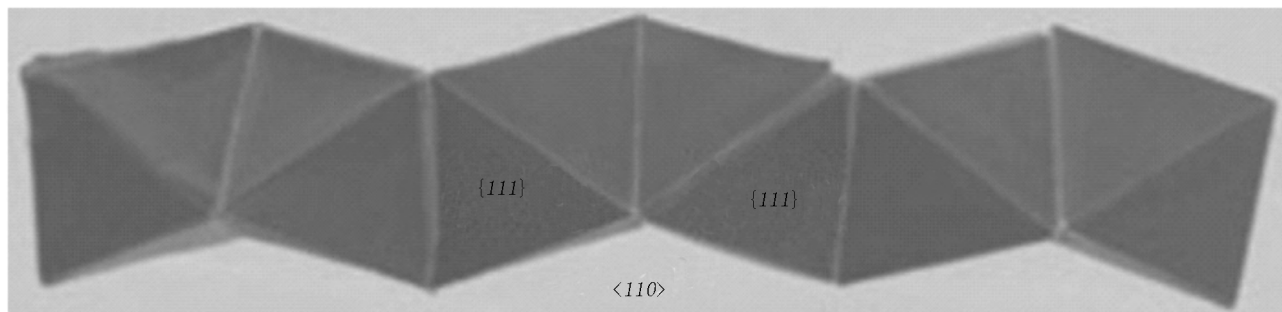


图9 从<110>方向看多面体链——zig-zag 纳米线表面搭接结构

1.3.2 光学性能研究 对这些材料进行光学性质研究,与块体材料相比,具有显著的量子尺寸效应,并观察到新的峰位.图10为在180 °C 12 h $\nu(\text{CHA}) : \nu(\text{DIW}) = 2.5:1.0$ 条件下 ZnSe 纳米线的光致发光的激发谱和发射谱.图10(a)为 ZnSe 纳米线的光致发光的激发谱,从图10可看出,在370 nm 和475 nm 处均可激发,但370 nm 附近为最佳激发.图10为 ZnSe 纳米线的光致发光的发射谱,用350 nm 进行激发,发现有2处发光峰,分别位于375 nm 和588 nm.发射带中心在375 nm (3.354 eV),这与相关文献利用 TOPO 和 HAD 封端反应物合成 ZnSe 纳米晶体和

ZnSe 量子点(见图10)报道的结果一致.与 ZnSe 块体材料的带隙相比,发光峰发生明显的蓝移.另外,588 nm (2.11 eV) (见图10)的低能发射通常是自催化发光现象,可能是一些给电子-受电子体对和 Se 空位与间隙态的作用结果^[17],与 EDS 数据表明产物中的锌元素过量于硒元素相一致.另外,这些低能量发射带通常是由 ZnSe 晶体或薄膜的掺杂电子发射产生的^[18].这些结果证实在2元混合溶剂体系下合成的 ZnSe 纳米结构的光学性能与具体的反应微环境有很大关系.

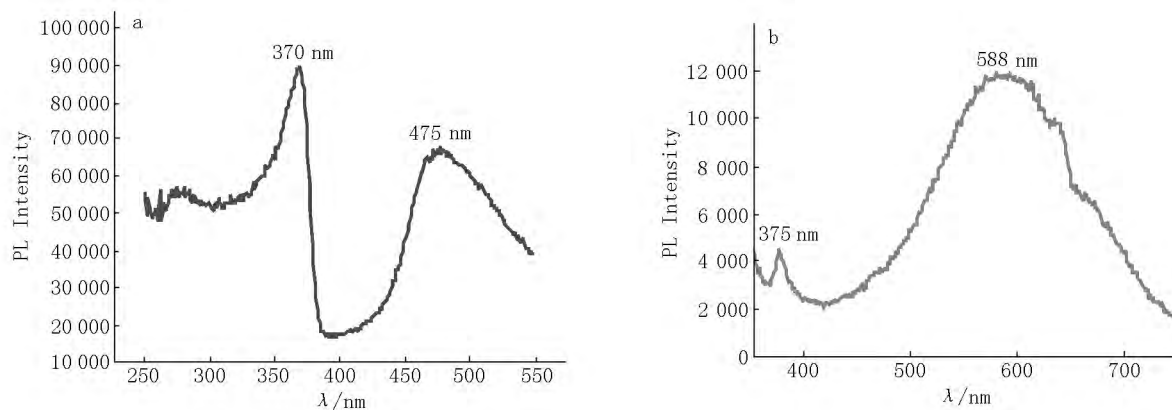


图10 180 °C 12 h $\nu(\text{CHA}) : (\text{DIW}) = 2.5:1.0$ ZnSe 纳米线的室温下激发谱(a)和光致发光光谱(b):激发波长350 nm

2 结论

在 CHA 和水的 2 元溶液中利用温和的混合溶剂体系合成了由闪锌矿纳米片组成的 zig-zag 结构的超长 ZnSe 纳米线,这种复杂结构展示显著的量子尺寸效应和强的本征发光. 尽管 ZnSe 纳米线 zig-zag 结构形成机理目前尚不清楚,但 2 元溶液中 CHA 模板或水含量对于合成这种复杂结构起着关键的影响. 另外,本实验提供一种比传统高温法更有效的制备方法,其产物在半导体的电和光性质方面具有更加专门的优势,而且此方法还可以扩展到其它半导体合成体系.

3 参考文献

- [1] Guria A K, Sarkar S, Patra B K, et al. Efficient superionic conductor catalyst for solid in solution-solid-solid growth of heteronanowires [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2014, 5(4): 732-736.
- [2] He Zhen, Yang Yuan, Liu Jianwei, et al. Emerging tellurium nanostructures: controllable synthesis and their applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(10): 2732-2753.
- [3] Li Dong, Xing Guanjie, Tang Shilin, et al. Ultrathin ZnSe nanowires: one-pot synthesis via a heat-triggered precursor slow releasing route, controllable Mn doping and application in UV and near-visible light detection [J]. *Nanoscale* 2017, 9(39): 15044-15055.
- [4] Min Yuho, Moon Geon Dae Kim, Chang Eun, et al. Solution-based synthesis of anisotropic metal chalcogenide nanocrystals and their applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C* 2014, 2(31): 6222-6248.
- [5] Panda Debashis, Tseng Tseung Yuen. One-dimensional ZnO nanostructures: fabrication, optoelectronic properties, and device applications [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(20): 6849-6877.
- [6] Jia Guohua, Xu Shiqing, Wang Aixiang. Emerging strategies for the synthesis of monodisperse colloidal semiconductor quantum rods [J]. *Journal of Materials Chemistry C* 2015, 3(32): 8284-8293.
- [7] Jia Guohua, Banin Uri. A general strategy for synthesizing colloidal semiconductor Zinc chalcogenide quantum rods [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2014, 136(31): 11121-11127.
- [8] Wang Fudong, Buhro, William E. Role of precursor-conversion chemistry in the crystal-phase control of catalytically grown colloidal semiconductor quantum wires [J]. *Acs Nano* 2017, 11(12): 12526-12535.
- [9] Hu Shi, Wang Xun. Ultrathin nanostructures: smaller size with new phenomena [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 5577-5594.
- [10] Kenry, Lim Chwee Teck. Synthesis, optical properties, and chemical-biological sensing applications of one-dimensional inorganic semiconductor nanowires [J]. *Progress in Materials Science* 2013, 58(5): 705-748.
- [11] Wang Junli, Chen Kangmin, Gong Ming, et al. Solution-solid-solid mechanism: superionic conductors catalyze nanowire growth [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(9): 3996-4000.
- [12] Wang Junli, Qiao Yajie, Wang Tingting, et al. Catalyst/surfactant co-assisted colloidal synthesis and optical properties of ultrathin/ultralong ZnSe nanowires [J]. *Journal of Crystal Growth* 2019, 509: 54-59.
- [13] Gong Hua, Huang Hui, ang Minqiang, et al. Characterization and growth mechanism of ZnSe microspheres prepared by hydrothermal synthesis [J]. *Ceramics International*, 2007, 33(7): 1381-1384.
- [14] Huang Zhipeng, Pan Lei, Zhong Peng, et al. Facile low-temperature synthesis of ultralong monodisperse ZnSe quantum wires with the assistance of Ag₂S [J]. *Chemistry-a European Journal* 2013, 19(5): 1732-1739.
- [15] Xue Songlin, Wu Shengxie, Zeng Qianzhi, et al. Synthesis, field emission properties and optical properties of ZnSe nanoflowers [J]. *Applied Surface Science* 2016, 365: 69-75.
- [16] Yang Congming, Wang Junli, You Tingting, et al. Long ZnSe nanowires by a seed-catalytic solution synthesis [J]. *Materials Letters* 2012, 80: 29-32.
- [17] Wang Tingting, Wang Junli, Qiao Yajie, et al. Intrinsic lattice relationship of catalyst/nanowire interfaces by heating high-resolution transmission electron microscopy [J]. *Crystal Growth and Design* 2018, 18(9): 4911-4919.
- [18] Wang Fudong, Dong Angang, Buhro William E. Solution-liquid-solid synthesis, properties, and applications of one-dimensional colloidal semiconductor nanorods and nanowires [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(18): 10888-10933.

(下转第 247 页)

The Study on the Synthesis of 3-Allyl-2,4-Dichloro-6,7-Dimethoxyquinoline

LIU Bin^{1,2}, TIAN Hangzhou¹, ZHU Zhoujing¹, DING Fangfang¹, ZUO Zhenyu^{2,3}

(1. School of Pharmacy, Shaanxi Institute of International Trade and Commerce, Xi'an Shaanxi 712046, China; 2. Collaborative Innovation Center of Green Manufacturing Technology for Traditional Chinese Medicine in Shaanxi Province, Xi'an Shaanxi 712046, China; 3. College of Pharmacy, Shanxi University of Chinese Medicine, Xi'an Shaanxi 712046, China)

Abstract: 3-Allyl-2,4-dichloro-6,7-dimethoxyquinoline is synthesized by an efficient and practical method from 3,4-dimethoxyaniline and malonic acid through two steps in a total yield of 66.1%, involving 2,4-dichloro-6,7-dimethoxyquinoline forming in the presence of POCl_3 , then $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ reaction of 2,4-dichloro-6,7-dimethoxyquinoline with 3-bromoprop-1-ene in the presence of lithium diisopropylamide. The structure of the intermediate and product are confirmed by ^1H NMR and ESI-MS. The optimal reaction conditions are investigated. Also, 2,4-dichloro-6,7-dimethoxy-3-(2-methylallyl)quinoline is obtained by the optimal reaction process in a yield of 77.5%. The synthetic application of 3-allyl-2,4-dichloro-6,7-dimethoxyquinoline is also investigated. 3-(3-(tert-butyldimethylsilyl)oxy)propyl-2,4-dichloro-6,7-dimethoxyquinoline is synthesized in a yield of 42.8% from title compound through reduction, oxidation and substitution reaction.

Key words: quinoline derivatives; 2,4-dichloro-6,7-dimethoxyquinoline; synthesis; application

(责任编辑: 刘显亮)

(上接第242页)

The Study on Preparation and Optical Properties of Ultralong ZnSe Nanowires

WU Lifen, YAO Weitang*

(School of National Defense Science and Technology, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China)

Abstract: Twin-related cubic ZnSe nanostructures with periodically have been produced via a facile solvothermal approach in a mixed solution made up of cyclohexylamine (CHA) and deionized water (DIW). All of the nanowires grow along a universal direction, which is perpendicular to the closest packed planes of ZnSe, i. e. (111) planes in the case of cubic ZnSe. The results demonstrate that solvothermal reaction in a mixed amine/water can access a variety of complex morphologies of semiconductor materials. This approach can provide an effective strategy for tuning semiconductor electronic and optical properties with special advantages over traditional high-temperature approach, and could be extended to access other semiconductor nanomaterials with unusual morphologies and structural speciality.

Key words: ZnSe nanowires; mixed solution; optical properties

(责任编辑: 刘显亮)